

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04325688 A**

(43) Date of publication of application: **16.11.92**

(51) Int. Cl.

**C23C 18/31**

**C23C 18/34**

(21) Application number: **03096919**

(22) Date of filing: **26.04.91**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor: **SENDA ATSUO  
NAKAGAWA TAKUJI  
TAKANO YOSHIHIKO**

(54) **ELECTROLESS PLATING BATH**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable electroless plating with a metal acting as catalyst poison, e.g. As, Cd, In, Sb or Pb or a metal unfit for electroless plating in the single state, e.g. Zn.

CONSTITUTION: An electroless plating bath contg. a salt or compd. contg.  $Ti^{3+}$  other than chloride as a reducing agent is used at the time of electroless plating with a metal

acting as catalyst poison, e.g. Zn, As, Cd, In, Sb or Pb, an alloy contg. at least one kind of such metal, Ni or other metal.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-325688

(43) 公開日 平成4年(1992)11月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/31		8414-4K		
18/34		8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-96919	(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月26日	(72) 発明者	千田 厚生 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72) 発明者	中川 卓二 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72) 発明者	高野 良比古 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解めつき浴

(57) 【要約】

【目的】 As、Cd、In、Sb、Pbなど触媒毒となる金属および単独では無電解めつきが不可能とされているZnなどの金属を無電解めつきできるようにすること。

【構成】 Zn、As、Cd、In、Sb、Pbなど触媒毒となる金属若しくはこれらの金属の少なくとも一種を含む合金又はNiその他の金属を無電解めつきするに際し、還元剤として塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物を含む無電解めつき浴を用いる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni, Zn, As, Cd, In, Sb, Pbおよびこれらの金属を含む合金からなる群から選ばれた金属のめっき皮膜を形成する無電解めっき浴において、還元剤として塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物を用いることを特徴とする無電解めっき浴。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は無電解めっき浴に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に無電解めっきと呼ばれる化学還元めっきは、還元剤の働きにより無電解めっき浴中に溶解したCo, Ni, Cu, Pd, Ag, Sn, Pt, Auなどの金属を還元して、被めっき物の上に金属膜として析出させるものであり、電気を用いることなくセラミックや樹脂などの不導体表面へのめっきが可能であり、均一な膜が得られ、また、湿式であるため複雑な形状の被めっき物にもめっき膜の形成が均一に行なえるという特徴がある。しかも、スパッタリングや真空蒸着などの真空被膜形成法と比較して、装置が安価で、連続操作も可能なため、量産性に優れているという特徴も有している。

【0003】 通常、無電解めっき液は、析出させる金属、錯化剤、還元剤およびpH調整剤を基本成分としているが、還元剤としては、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物などが用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの還元剤を用いためっき浴では無電解めっき可能な金属がCo, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Auに限定されるという問題があった。これらの金属はそれぞれ単独で無電解めっきが可能であるが、一般的に析出皮膜中に還元剤の分解によるリンやホウ素が包含されて析出する。例えば、Niの場合には、還元剤として次亜リン酸塩を使用すると、Ni-P合金が析出し、また還元剤として水素化ホウ素化合物を使用すると、Ni-B合金が析出する。しかも、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物などの還元剤を使用した場合、めっき過程で水素が発生し、酸化物セラミックが還元されるといった問題もあった。

【0005】 他方、V, Mn, Fe, Zn, Mo, W, ReおよびTiは単独ではめっきが不可能であり、Co, Ni, Cuなどのめっき析出に伴って、即ち、共析の状態でのみ無電解めっきが可能となる。例えば、ZnはNi-Zn-P合金としてめっき析出が可能であるが、Zn単独金属としてめっき析出は不可能である。

【0006】 これに対して、As, Cd, In, Sb, Pbはいかなる還元剤で無電解めっきを行なってもめっき析

2

出が不可能な金属である。これはこれらの金属が触媒毒そのものであるからである。これらの金属と同様に、従来無電解めっきが不可能とされていたSnについて、「金属表面技術」第375頁～第379頁、昭和57年(1982年)発行に掲載されている「3価のチタンを還元剤とするスズの無電解めっき」において、 $TiCl_3$ を還元剤とする無電解めっき浴においてめっき析出が可能であることが初めて発表された。

【0007】 しかしながら、Sn以外のいままで無電解めっきが不可能とされていた金属については、なんら研究が行なわれておらず、その後なんらの進展もみられないのが現状である。

【0008】 従って、この発明は、いままで無電解めっきが不可能とされていたAs, Cd, In, Sb, Pbなど触媒毒となる金属および単独では無電解めっきが不可能とされていたZnなどの金属を無電解めっきできるようにすることを主目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この発明は、前記課題を解決するための手段として、Zn, As, Cd, In, Sb, Pbなど触媒毒となる金属若しくはこれらの金属の少なくとも一種を含む合金又はNiその他の金属を無電解めっきするに際し、還元剤として塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物を含む無電解めっき浴を用いるようにしたものである。

【0010】 この発明の要旨は、Ni, Zn, As, Cd, In, Sb, Pbおよびこれらの金属を含む合金からなる群から選ばれた金属のめっき皮膜を形成する無電解めっき浴において、還元剤として塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物を用いることを特徴とする無電解めっき浴にある。

【0011】 塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物としては、任意のものを使用でき、代表的なものとしては、例えば、 $TiI_3$ 、 $Ti(C_2H_5)_3$ 、 $TiCl(C_2H_5)_2$ 、 $Ti_2(SO_4)_3$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この発明に係る無電解めっき浴を使用する場合、その浴の温度は20～90℃、pHは2～10.5に設定される。

【0012】 この発明の無電解めっき浴を用いてめっき皮膜を析出させる対象物、即ち、被めっき物としては、ガラス、樹脂、セラミックなどの不導体材料製のものの他、銅、鉄、ニッケルなどの導体材料製のものが挙げられる。

【0013】 不導体を被めっき物とする時は、通常の無電解めっきと同じく、塩化錫溶液、塩化パラジウム溶液などを用いた感受性化、活性化が実施されるが、前処理としては、真空技術によるパラジウムや銀などによる活性化でもよい。

【0014】 また、導体を被めっき物とする時は、前処理を行ってもよいが、酸洗などによる表面浄化を行って

3

から直接めっき工程に付してもよい。

【0015】

【作用】還元剤として塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物を用いると、 $Ti^{3+}$ が反応式： $Ti^{3+} + 2OH^- \rightarrow TiO^{2+} + H_2O + e^-$ 、により酸化され、このときに放出される電子によりめっき液中の金属イオンを還元し、金属析出皮膜の形成を可能にし、As、Pd、Ag、Cd、In、Sb若しくはこれらを主体とする合金についてめっき被膜の析出が可能となる。

【0016】

【実施例】

(実施例1) この実施例は、Sbをめっき金属とする例について説明したものである。金属源として $SbI_3$ を、その錯化剤としてエチレンジアミンテトラ酢酸（以下、EDTAと記す。）およびクエン酸を、還元剤として $TiI_3$ を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ用い、表1に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、アンモニア水を加えてめっき浴のpHは6~9に調整した。

【0017】

【表1】

成分	濃度(mol/l)
$SbI_3$	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
$TiI_3$	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0018】前記組成のめっき浴を10~30℃の温度に調整し、アンモニア水を加えてそのpHを前記範囲に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に3μmのSb無電解めっき皮膜が形成された。

【0019】(実施例2) 金属源として $NaAsO_2$ を、その錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤として $Ti(C_6H_5)_3$ を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ用い、表2に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴にアンモニア水を加えて浴のpHを6~10に調整する。

【0020】

【表2】

成分	濃度(mol/l)
$NaAsO_2$	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
$Ti(C_6H_5)_3$	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0021】前記組成のめっき浴を70~90℃の温度に維持し、アンモニア水を加えて前記範囲のpH

4

に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に0.5μmのAs無電解めっき皮膜が形成された。

【0022】(実施例3) 金属源として $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ を、その錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤として $TiCl(C_6H_5)_2$ を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ用い、表3に示す成分、組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴にアンモニア水を加えて浴のpHを9~10.5に調整する。

【0023】

【表3】

成分	濃度(mol/l)
$CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
$TiCl(C_6H_5)_2$	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0024】前記組成のめっき浴を70~90℃の温度に維持し、アンモニア水を加えて前記範囲のpHに維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に1μmのCd無電解めっき皮膜が形成された。

【0025】(実施例4) 金属源として $In_2(SO_4)_3$ を、その錯化剤としてクエン酸を、還元剤として $Ti(SO_4)_3$ を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ使用し、表4に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴のpHはアンモニア水を添加して9~10.5に調整される。

【0026】

【表4】

成分	濃度(mol/l)
$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	0.08
クエン酸	0.34
$Ti(SO_4)_3$	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0027】前記組成のめっき浴を70~90℃の温度に維持し、また、アンモニア水を加えて浴のpHを9~10.5に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に1μmのIn無電解めっき皮膜が形成された。

【0028】(実施例5) 金属源として $PbSO_4$ を、その錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤として $Ti_2(SO_4)_3$ を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ使用し、表5に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴のpHはアンモニア水を添加して7~10に調整する。

【0029】

【表5】

成分	濃度(mol/l)
PbSO <sub>4</sub>	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0030】前記組成のめっき浴を20～30℃の温度に維持し、アンモニア水を加えて前記範囲のpHに維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に2μmのPb無電解めっき皮膜が形成された。

【0031】(実施例6) 金属源としてZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oを、その錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤としてTiCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を用い、表6に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、pHはアンモニア水を加えて9～10.5に調整する。

【0032】

【表6】

成分	濃度(mol/l)
ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	0.08
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiCl(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0033】前記組成のめっき浴を温度80～90℃、pH9～10.5に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、60分後に0.4μmのZn無電解めっき皮膜が形成された。

【0034】(実施例7) 金属源としてNiSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oを、その錯化剤として酒石酸ナトリウムを、還元剤としてTi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ使用し、表7に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴のpHはアンモニア水を添加して8～10.5に調整する。

【0035】

【表7】

成分	濃度(mol/l)
NiSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	0.08
酒石酸ナトリウム	0.16
Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0036】前記組成のめっき浴を温度70～90℃、pH8～10.5に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に0.5μmの半光沢のNi無電解めっき皮膜が形成

された。

【0037】(実施例8) 金属源としてIn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O、Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を、これらの錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤としてTi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ使用し、表8に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴のpHはアンモニア水を添加して7～9に調整する。

【0038】

【表8】

成分	濃度(mol/l)
In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O	0.06
Sb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.02
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0039】前記組成のめっき浴を温度40～50℃、pH7～9に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、30分後に2μmのInSb合金無電解めっき皮膜が形成された。

【0040】(実施例9) 金属源としてNaAsO<sub>2</sub>およびGaCl<sub>3</sub>を、これらの錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤としてTiI<sub>3</sub>を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸を使用し、表9に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴のpHはアンモニア水を添加して9～10に調整する。

【0041】

【表9】

成分	濃度(mol/l)
NaAsO <sub>2</sub>	0.04
GaCl <sub>3</sub>	0.04
EDTA	0.08
クエン酸	0.34
TiI <sub>3</sub>	0.04
ニトリロ-3-酢酸	0.20

【0042】前記組成のめっき浴を温度70～90℃、pH7～10に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、60分後に1μmのGaAs合金無電解めっき皮膜が形成された。

【0043】(実施例10) 金属源としてCdSO<sub>4</sub>・8/3H<sub>2</sub>Oを、硫黄供給源としてチオ硫酸ナトリウムを、これらの錯化剤としてEDTAおよびクエン酸を、還元剤としてTi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を、Tiの錯化剤としてニトリロ-3-酢酸をそれぞれ使用し、表10に示す成分組成のめっき浴を調製した。このとき、めっき浴のpHはアンモニア水を添加して4～10.5に調整する。

【0044】

【表10】

成分	濃度(mol/l)
$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	0.08
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.04
EDTA	0.08
クエン酸	0.32
$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	0.04
ニトリロトリ酢酸	0.20

【0045】前記組成のめっき浴を温度30～90℃、pH4～10.5に維持しながら、被めっき物としてアルミナ基板を用いてめっき処理したところ、60分後に500AのCdS無電解めっき皮膜が形成された。

【0046】なお、前記実施例では、いずれもTiの錯化剤としてニトリロトリ酢酸を使用しているが、これはめっき浴の安定化のために使用したもので、必ずしもめっき浴中に含有させる必要はない。

【0047】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、この発明によれば、従来無電解めっきが不可能とされていたAs、Pd、Ag、Cd、In、Sb若しくはこれらの金属を主

体とする合金について無電解めっき被膜を形成することができる。しかも、次亜リン酸塩など従来の還元剤で無電解めっきが可能であったNiについても、この発明にかかる還元剤の塩化物以外の3価のチタンイオンを含む塩又はその化合物を用いることにより、無電解めっき被膜が析出可能である。

【0048】また、本発明によれば、前記式から明らかなように、めっきの段階で水素の発生がみられず、従来の還元剤、例えば、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物などを使用した場合のように、水素発生による酸化物セラミックの還元という悪影響を生じることがない。従って、誘電体セラミック、酸化物磁性体（フェライト）、酸化物半導体セラミックなどを対象物として無電解めっきを行っても、電気的特性を低下させるという恐れもなくなる。

【0049】さらに、還元剤の分解生成物、たとえば、リンやホウ素を含まない金属皮膜の形成が可能となる。しかも、従来の無電解めっき浴では、還元剤は金属源に対して等モル程度含有させる必要があったが、この発明によれば、等モル以下で実施することができるなど、優れた効果が得られる。

**THIS PAGE BLANK (UPP)**